

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-260062

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/22			H 0 5 B 33/22	
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-68139

(22)出願日 平成8年(1996)3月25日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 森 匡見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 山谷 皓榮 (外2名)

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子

(57)【要約】

【課題】m-MTDATAやテトラアリアルジアミン誘導体等の高価な有機化合物を使用することのない、長寿命の有機エレクトロルミネセンス素子を提供すること。

【解決手段】電極と発光層の間に、透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成し、該無機材料層の抵抗率が $20\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であるように有機エレクトロルミネセンス素子を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電極と発光層の間に、透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成し、該無機材料層の抵抗率が $20\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】前記透明電極材料は、ITO、In₂O₃、SnO₂、ZnOの少なくとも1つ又はこれらの複数の混合物からなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

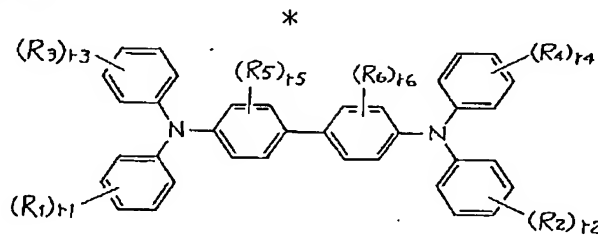
【請求項3】前記無機半導体は、Si又はGeあるいはSi又はGeにB、P、C、N、Oのうち少なくとも1つを添加したものであることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネセンス素子に係り、特に長寿命で低コストの有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

【0002】



(化1において、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を表す。r₁、r₂、r₃及びr₄は、それぞれ0又は1～5の整数である。R₅及びR₆は、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅及びr₆は、それぞれ0又は1～4の整数である。)

【0006】発光層3としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素や前記化1で示すテトラアリールジアミン誘導体と前記トリス(8-キノリノラト)アルミニウムの混合物等が使用される。この外テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネル、12-フタロベリノン誘導体、キナクリドン、ルブレン、クマリン、スチリン系色素等の有機蛍光体等が使用される。

【0007】電子注入輸送層4としては、例えば前記トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ビリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオロレン誘導体等が使用される。

【0008】陰極5としては仕事関数の小さい材料、例えばLi、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれ

*【従来の技術】有機エレクトロルミネセンス(EL)素子は、薄形の新しい発光源として注目されている。従来の有機EL素子は、図2に示す如く、ガラス基板に約1000～2000ÅのITO(酸化インジウム・スズ)からなる透明電極を形成したITO基板1上に、ホール注入層2-1、ホール輸送層2-2、発光層3、電子注入輸送層4、陰極5等を形成することにより構成される。

【0003】ホール注入層2-1としては、例えばm-MTDATA(4,4',4''-Tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine)、ポリ(チオフェン-2,5-ジイル)、フタロシアニオン等を使用する。

【0004】ホール輸送層2-2としては、例えば下記化1で示されるテトラアリールジアミン誘導体を使用する。

【0005】

【化1】

らの2種以上を含む合金、例えばMgAg(例えば重量比10:1)を使用する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで前記の如く構成された有機EL素子は、ホール注入層2-1としてm-MTDATA等を使用し、またホール輸送層2-2としてテトラアリールジアミン誘導体等を使用しているが、これらの有機化合物はいずれも非常に高価なものであり、そのためこれを使用した有機EL素子はこれまた高価なものにならざるを得なかった。

【0010】従って本発明の目的は、このような高価なm-MTDATAやテトラアリールジアミン誘導体等の有機化合物をホール注入層やホール輸送層として使用しない、しかも寿命の長い有機EL素子を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の有機EL素子では、電極と発光層の間に、透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成し、該無機材料層の抵抗率を $20\Omega\cdot\text{cm}$ 以下にする。

【0012】これにより非常に高価なm-MTDATAやさらにテトラアリールジアミン誘導体等を使用することなく、しかも無機材料層を形成することにより寿命の

長い有機EL素子を安価に構成することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の一実施の形態を図1にもとづき説明する。図1において他図と同記号は同一部分を示し、1はITO基板、2-0はホール注入輸送層、5は陰極、6は電子注入輸送層兼発光層である。

【0014】ITO基板1は、例えば透明なガラス基板上にITOの透明電極を2000Å形成したものである。ホール注入輸送層2-0は、ITO基板1上にマグネトロンスパッタリング法によりITOとSiを同時蒸着したものであり無機材料層である。この場合、Siの割合は60vol%以下、好ましくは20vol%以下であって、50Å~1000Å程度の膜厚にスパッタリングする。その後低抵抗化するためにN₂雰囲気中で100~500℃で数分~10時間熱処理した。

【0015】この熱処理後のホール注入輸送層2-0の上に、電子注入輸送層兼発光層6となるトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを抵抗加熱により、1×10⁻⁴Paの減圧下で、蒸着速度0.1~0.2nm/secで約1100Å蒸着した。

【0016】そしてこの電子注入輸送層兼発光層6の上に、陰極5となるMgAg電極を形成するため、1×10⁻⁴Paの減圧下でMgAg(重量比10:1)を蒸着速度0.2~0.3nm/secで約2000Å共蒸着した。このようにして図1に示す有機EL素子を得た。

【0017】ITOのSi含有量と抵抗率は、図3に示す如き特性を有する。Si含有量が約60vol%のとき抵抗率は20Ω・cmであり、20vol%以下のとき約10Ω・cm以下となり、抵抗率は大きく低下する。

【0018】本発明の他の実施の形態を次に説明する。前記実施の形態では、電極と発光層の間に無機材料層を形成するときITO及びSiを同時に蒸着したが、このSiの代わりにSi-Bを使用することができる。この場合、Si及びBのそれぞれの粉末を、Bの量が0.01~20wt%に混合した混合ターゲットを作製してITOとBを含むSiとのホール注入輸送層を形成することができる。

【0019】また、この無機材料層の形成に際して、Arガス中にN₂ガスを混合して(混合比0.1~100vol%)蒸着を行うことにより、ITOとNを含むSiとのホール注入輸送層を形成することができる。またO₂を0.1~20vol%Arガス中に混合することにより、ITOとOを含むSiとのホール注入輸送層を形成することができる。

【0020】ITOの代わりにIn₂O₃、ZnOまたはSnO₂の少なくとも1種を使用することもできるし、Siの代わりにGeまたはGaを使用することもできる。またこのSiまたはGe、GaにB、C、N、OまたはPの少なくとも1種を含有させることができる。

【0021】なお、電子注入輸送層兼発光層の代りに、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素とテトラアリールジアミン誘導体の混合物からなる発光層と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムからなる電子注入輸送層を使用することができる。

【0022】発光層にはこの外に、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネル、12-フタロペリノン誘導体、キナクリドン、ルブレン、クマリン、スチリル系色素等の有機蛍光体等が使用できる。またそれらを発光層にドーピングすることもできる。

【0023】電子注入輸送層としては、例えば前記トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ビリジン誘導体、ヒリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオロレン誘導体等が使用できる。

【0024】また陰極5としては例えばLi、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれらを2種類以上を含む合金が使用できる。このようにして得られた有機EL素子では、その無機材料層の抵抗率を測定したところ20Ω・cm~1Ω・cmであった。抵抗率は低い程良く、特に20Ω・cm以上の場合は駆動電圧が高くなるため、大きな電源電圧が必要となって消費電力が大きくなったり、絶縁破壊に至ることもある。また電流値も減少するため発光輝度が低下するものとなる。しかし本発明ではこのような問題はない。

【0025】また10mA/cm²の定電流駆動において、初期輝度270cd/m²、電圧7V、輝度半減期が5000時間の有機EL素子を得た。この場合、従来の有機EL素子の半減期が2500時間であるのに比較して、長寿命のものを得ることができ、また従来の無機材料層を使用した有機EL素子の初期値が100cd/m²であるのに比べ、これまた輝度の明るい有機EL素子を提供することができた。

【0026】しかも無機材料層を使用したので、有機材料層に比較してそのコストを大幅に抑えることが可能となった。さらにITO膜上に直接発光層を形成すると両者は密着性が良くなく、発光層の膜質も劣化しやすく、ダークスポットやリークが発生し易い。しかし両者の間にITO+Si、Ge等の、つまりITO、In₂O₃、SnO₂、ZnO等の透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成することにより、ITO膜等の電極層と発光層との間にダークスポットやリークが発生することなく、ITO等の電極層と発光層の接続状態は良好なものとなる。しかも良好な透明状態も保持することができる。また入手し易い材料で構成できる。

【0027】SiやGeにBのような第3族元素やPのような第5族元素を使用することによりさらに抵抗値を低下させることができる。また、C、N、Oを使用するこ

とにより膜質を安定することができる。従って、B、Pの少なくとも1つと、C、N、Oの少なくとも1つをそれぞれ添加すれば、抵抗値の低下した安定な膜質のものを提供することができる。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば無機材料層の抵抗値を $20\Omega\cdot\text{cm}$ 以下にしたので駆動電圧を高くすることなく、発光輝度の良好な有機EL素子を得ることができた。

【0029】しかも、発光寿命の長い有機EL素子を得ることができた。さらに無機材料層として、入手し易いものを使用して有機EL素子を構成することができるので、安価な有機EL素子を得ることができた。

*

*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態図である。

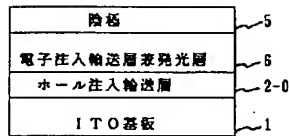
【図2】従来例説明図である。

【図3】ITOのSi含有量と抵抗率特性図である。

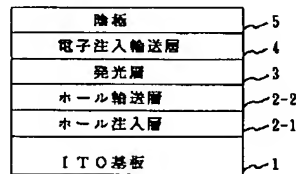
【符号の説明】

- 1 ITO基板
- 2-0 ホール注入輸送層
- 2-1 ホール注入層
- 2-2 ホール輸送層
- 3 発光層
- 4 電子注入輸送層
- 5 陰極
- 6 電子注入輸送層兼発光層

【図1】



【図2】



【図3】

